

1/9/5

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

004254636

WPI Acc No: 1985-081514/198514

XRAM Acc No: C85-035389

Black iron oxide pigment prodn. - using pH control during pptn. to obtain
predetermined colour depth or intensity

Patent Assignee: NAUMANN D (NAUM-I)

Inventor: NAUMANN D

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DD 216040	A	19841128	DD 252116	A	19830617	198514 B

Priority Applications (No Type Date): DD 252116 A 19830617

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
DD 216040	A	5		

Abstract (Basic): DD 216040 A

Black iron oxide pigments of predetermined colour depth or intensity are produced by (i) precipitating ferrous hydroxide from a ferrous salt soln. by alkali addn. until a permanent pH value of 8.5-10 is obtained; (ii) adding a ferrous salt soln. to provide an amt. of ferrous salt which is 5-7% of that originally provided in step (i); and (iii) oxidising with a nitrate soln. at above 90 deg. C.

ADVANTAGE - Pigment particles with minimal variations in properties are obtained without increased equipment or material costs.

0/0

Title Terms: BLACK; IRON; OXIDE; PIGMENT; PRODUCE; PH; CONTROL;
PRECIPITATION; OBTAIN; PREDETERMINED; COLOUR; DEPTH; INTENSITY

Derwent Class: E31; G01

International Patent Class (Additional): C09C-001/24

File Segment: CPI



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 216 040 A1

3(51) C 09 C 1/24

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 09.C / 252 116 2

(22) 17.06.83

(44) 28.11.84

(71) siehe (72)

(72) Naumann, Dieter, Dr. rer. nat., Dipl.-Phys., 7241 Ragewitz, OT Pöhsig, DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Eisenoxidschwarzpigmenten

(57) Die Erfindung betrifft ein Herstellungsverfahren für Eisenoxidschwarzpigmente durch Fälen von Eisen(II)hydroxiden aus Eisen(II)-Salzlösungen und nachfolgender Oxydation mit Nitraten. Zur besseren Reproduzierbarkeit der Eigenschaften der Pigmentteilchen wird zunächst die Fällung durch Alkalihydroxidlösungen bis zum bleibenden pH-Wert von 8,5 bis 10 vorgenommen, darauf eine Eisen(II)-Salzlösung zugegeben, die 5 bis 7 % der Eisensalzmenge der ursprünglichen Fällösung enthält, worauf mit Nitratlösung die Oxydation vollzogen wird.

ISSN 0433-6461

5 Seiten

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Eisenoxidschwarzpigmenten

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Eisenoxidschwarzpigmenten vorbestimmter Farbtiefe bzw. Farbstärke durch Fällung von Eisen(II)hydroxiden und nachfolgende Oxydation mit Nitraten.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es sind viele Verfahren zur Herstellung von Eisenoxidschwarzpigmenten bekannt, die eine Fällung von Eisen(II)hydroxid aus Eisen(II)salzlösungen mit Alkalihydroxid vorsehen, wobei unterschiedliche Oxydationsmittel verwendet werden.

Aus Arbeiten von Haber und Kaufmann ist bekannt, daß durch Oxydation des $\text{Fe}(\text{OH})_2$ mit Nitraten, die auch im Überschuß angewendet werden können, Magnetit (Fe_3O_4) entsteht, während mit anderen Oxydationsmitteln, insbesondere bei Anwendung im Überschuß, keine reinen Schwarzpigmente entstehen.

Diese Vorgänge sind auf einen pH-Bereich zwischen etwa 6 und 11 beschränkt. Bei pH-Werten unter 6 liegen neben dem $\text{Fe}(\text{OH})_2$ noch merkliche Anteile nicht umgesetzter Fe(II)salze vor, die durch Nitrate zu Fe(III)-Verbindungen oxydiert werden und zum Teil in Fe(III)-Hydroxide und -Oxide übergehen. Von Stoffverlusten abgesehen, geben diese Verbindungen dem entstehenden Schwarzpigment einen Braun- oder Rotstich. Liegt hingegen der pH-Wert vor der Oxydation über 11 oder gelangt er während der Oxydation dorthin, bilden sich auch hydroxidische, meist nadelförmige Strukturen, die das Pigment grau bis grünlich färben. Der Vor-

gang der Oxydation des Eisen(II)-Hydroxids zu schwarzen Eisenoxidpigmenten muß deshalb bei der Verwendung von Nitraten als Oxydationsmittel im pH-Bereich 7 bis 10 gehalten werden.

Bei der Herstellung von Eisenoxidschwarzpigmenten aus technischen Eisen(II)-Salz- und Alkali-Lösungen ist es sehr schwierig, den Abbruch der $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -Fällung so genau festzulegen, daß sich ein vorgegebener End-pH-Wert ergibt. Vielmehr schwankt von Fällansatz zu Fällansatz der pH-Wert so sehr, daß neben farbschwachen und farbstarken Eisenoxidpigmenten auch Chargen mit extrem hohen Resten von Fe(II)- und Fe(III)-Verbindungen, d.h. rot- und braunstichtig, oder bei stark alkalischen End-pH-Werten grau- oder grünstichig anfallen. Teilweise treten sogar Umwandlungen zu rotem Eisenoxid auf.

Der Einsatz von Puffersubstanzen zur Sicherung der End-pH-Werte erfordert zusätzlichen Aufwand bei der Herstellung und Aufarbeitung der Pigmente und bringt darüber hinaus eine zusätzliche Umweltbelastung mit sich.

Ziel der Erfindung

Die Erfindung hat das Ziel, die Reproduzierbarkeit der Eigenschaften der Pigmente bei der Herstellung zu verbessern.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zu schaffen, mit dem ohne weiteren apparativen Aufwand und Materialeinsatz die Schwankungsbreite der Eigenschaften der Pigmentteilchen im Endprodukt stark eingeschränkt werden kann.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die Fällung von Eisen(II)hydroxid aus Eisen(II)-Salzlösungen durch Zugabe von Alkalihydroxidlösungen bis zum Erreichen eines bleibenden pH-Wertes von 8,5 bis 10 erfolgt und darauf eine Eisen(II)-Salzlösung zugegeben wird, die 5 bis 7 % der Eisensalzmenge enthält, die in der ursprünglichen Fälllösung enthalten war, bevor nach Zugabe der Nitratlösung die Oxydation vollzogen wird.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1 (Herstellung farbtiefer Eisenoxidschwarzpigmente)

Zur Herstellung von farbtiefem Eisenoxidschwarzpigment werden 20 l einer Eisen(II)-Chloridlösung mit einem Gehalt von 4,40 kg Eisen(II)-Chlorid unter Rühren mit Alkalilauge versetzt, bis der pH-Wert sich bleibend auf ca. 9 einstellt. Darauf werden 1,50 l einer Eisenchloridlösung der Konzentration 205 g Eisen(II)-Chlorid je Liter zugegeben. Anschließend kommen noch 1,50 l NaNO_3 -Lösung der Konzentration 233 g NaNO_3 je Liter hinzu. Nach Erwärmung auf über 90°C tritt Oxydation zu einem farbtiefen Eisenoxidpigment ein. Eine Alterung der Suspension oberhalb 90°C kann angeschlossen werden.

Beispiel 2 (Herstellung farbstarker Eisenoxidschwarzpigmente)

25 l Eisen(II)-Chloridlösung der Konzentration 160 g Eisen(II)-Chlorid je Liter werden unter Rühren mit Alkalilösung versetzt, bis ein bleibender pH-Wert von ca. 9 erreicht ist. Dann werden weitere 1,25 l der benutzten Eisen(II)-Chloridlösung zugegeben. Anschließend kommen 1,25 l einer KNO_3 -Lösung mit 370 g KNO_3 hinzu. Nach Erwärmung auf über 90°C tritt Oxydation zu einem Eisenoxidschwarz ein, das etwa um 20 bis 40 % farbstärker ist als das gemäß Beispiel 1 hergestellte Produkt.

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung von Eisenoxidschwarzpigmenten vorbestimmter Farbtiefe bzw. Farbstärke durch Fällern von Eisen(II)-hydroxiden aus Eisen(II)-Salzlösungen mit Alkalilösungen und nachfolgende Oxydation mit Nitraten, dadurch gekennzeichnet, daß die Fällung des Eisen(II)hydroxids bis zum Erreichen eines bleibenden pH-Wertes von 8,5 bis 10 vorgenommen und darauf eine Eisen(II)-Salzlösung zugegeben wird, die 5 bis 7 % der ursprünglich vorgelegten Eisen(II)-Salzmenge enthält, bevor mit Nitratlösung die Oxydation bei Temperaturen oberhalb 90°C vollzogen wird.